



TITLE:

木材の誘電特性(2) : 絶乾状態における木材の誘電特性の温度依存性

AUTHOR(S):

則元, 京; 山田, 正

CITATION:

則元, 京 ...[et al]. 木材の誘電特性(2) : 絶乾状態における木材の誘電特性の温度依存性. 木材研究 : 京都大学木材研究所報告 1969, 46: 1-9

ISSUE DATE:

1969-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/53036>

RIGHT:

木材の誘電特性 (2)

絶乾状態における木材の誘電特性の温度依存性

則 元 京*・山 田 正*

Misato NORIMOTO* and Tadashi YAMADA*: The Dielectric Properties of Wood II—
Temperature Dependence of Dielectric Properties of Wood in Absolutely Dried
Condition

I 緒 言

絶乾木材の誘電分極には、電荷の弾性的変位による光学的分極および赤外分極と双極子のポテンシャル障壁をへだてた平衡位置間への移動による配向分極がある。光学的分極は紫外部および可視部に、赤外分極は赤外部から極超短波領域に、配向分極は非晶域と結晶域における双極子の回転によるものがそれぞれ極超短波から低周波領域と極低周波領域において測定される。また非晶域主鎖セグメントの回転によるものは高温、湿度条件下でさらに低周波領域において期待されるが、イオンの遊離による界面分極の影響でその存在を知るのは困難と思われる。

本報では木材の非晶域における双極子の挙動を明らかにするために、極超短波領域と1Mc/sから300 c/sにわたる周波数領域における誘電特性を測定し、その温度依存性について調べる。

II 実 験

木材試料としてベイヒ (*Cupressus lawsoniana* MURR.), ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) およびスギ (*Cryptomeria japonica* D. DON) の絶乾状態のものをを用い、繊維方向が電場方向に対して直角の場合に測定をかぎつた。また比較のために絶乾状態の市販セロファンについても測定を行なつた。測定温度は100°Cから-70°Cである。

300 c/s から1Mc/sの領域における測定には変成器ブリッジ法(安藤電気K.K.のTR-1C型ブリッジ, WBG-3B型発振器, BDA-1B型平衡点検出器, SE-30型電極, TO-2型恒温槽およびTHC-6型温度制御器を使用)を用い、誘電率 ϵ' および誘電損率 ϵ'' は電極間に試料を挿入する前後における静電容量およびコンダクタンスの差から求めた。また 9.4×10^3 Mc/sにおける測定には前報と同様TE₁₀₉共振器を用い摂動法によつた^{1,2)}。

III 結 果

Fig. 1, 2 および 3 に周波数 9.4×10^3 Mc/s におけるベイヒ, ヒノキおよびスギの半径方向

* 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

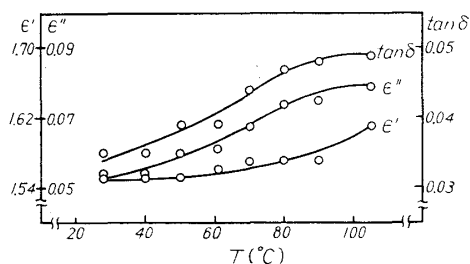


Fig. 1. The relation between dielectric properties of LAWSON CYPRESS in absolutely dried condition and temperature at 9.4×10^3 Mc/s.

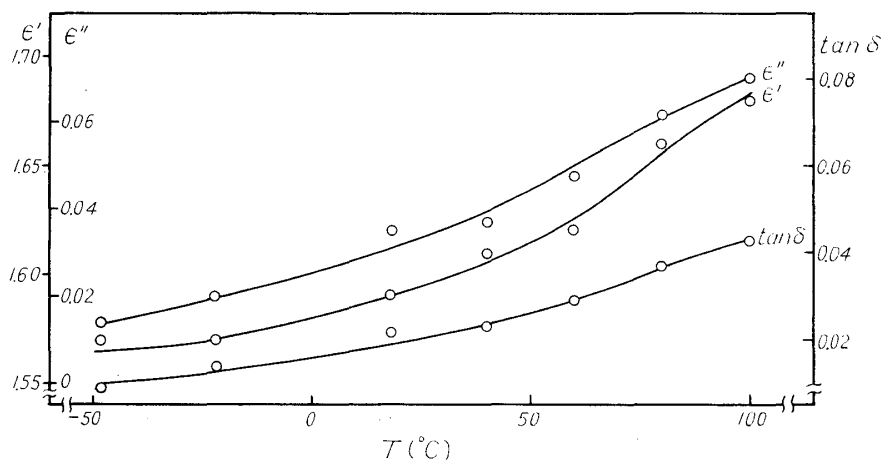


Fig. 2. The relation between dielectric properties of HINOKI in absolutely dried condition and temperature at 9.4×10^3 Mc/s.

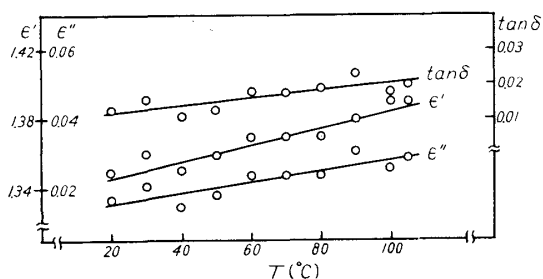


Fig. 3. The relation between dielectric properties of SUGI in absolutely dried condition and temperature at 9.4×10^3 Mc/s.

の ϵ' , ϵ'' および $\tan \delta$ の温度依存性を示している。いずれの樹種についても温度の上昇とともに ϵ' , ϵ'' および $\tan \delta$ はともに増大している。温度が -50°C になると ϵ'' の値は非常に小さくなり、OH 双極子による寄与が小さくなることがわかる。また比較のために Fig. 4 にセロファンの結果を示している。セロファンでは -50°C 以下になると ϵ'' の値が非常に小さくなり、双極子の回転による寄与がほとんどなくなることがわかる。一方 ϵ' の値は -50°C 以下になってもかなりの値を示すが、これは主として光学的分極と赤外分極によるものと考えられる。

Fig. 5 および 6 に周波数 300 c/s から 1 Mc/s の領域におけるヒノキ接線方向の ϵ' および ϵ'' の温度依存性を示している。Fig. 6 から明らかなように温度が 70°C 以上で低周波と高周波領域に分散がみられる。低周波領域におけるものはセルロース結晶域における OH 基の回

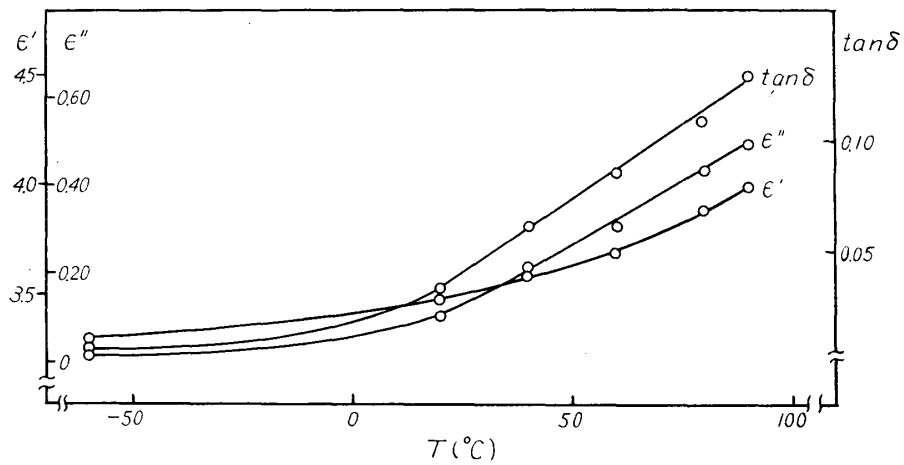


Fig. 4. The relation between dielectric properties of cellophane in absolutely dried condition and temperature at 9.4×10^3 Mc/s.

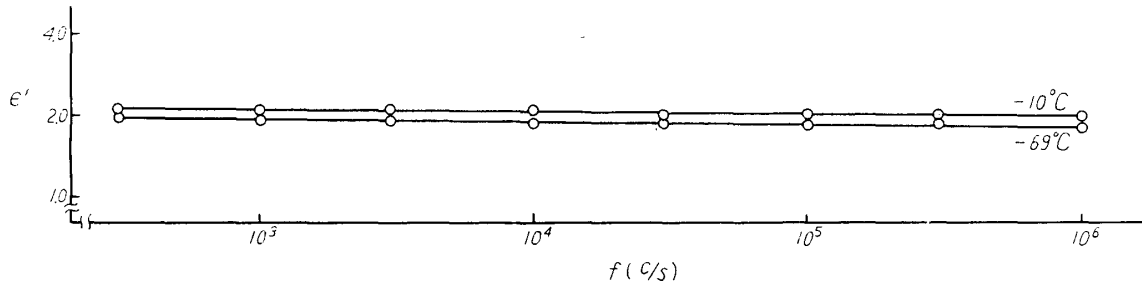


Fig. 5. The frequency dependence of dielectric constant of HINOKI in absolutely dried condition at -10°C and -69°C .

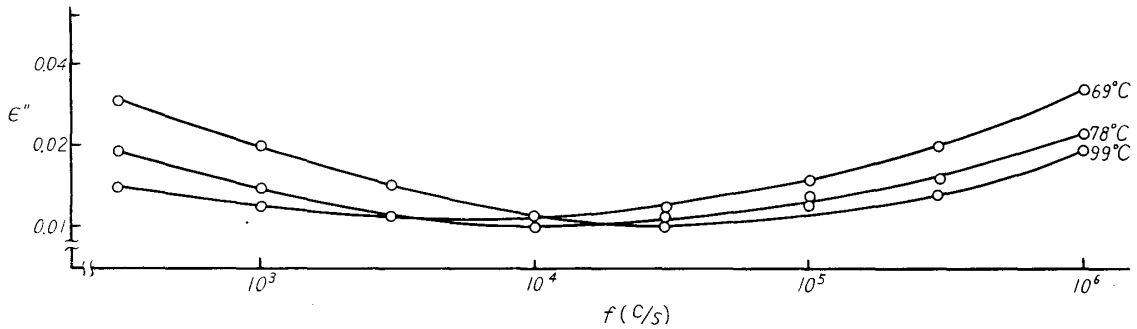


Fig. 6a. The frequency dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at 99°C , 78°C and 69°C .

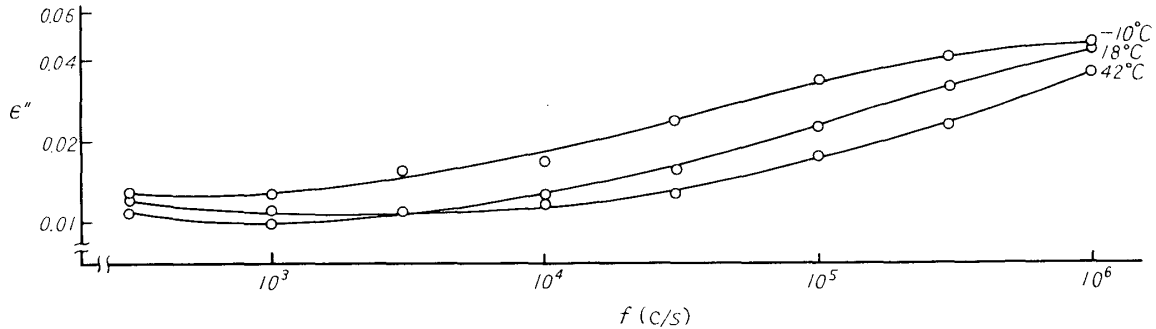


Fig. 6b. The frequency dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at 42°C , 18°C and -10°C .

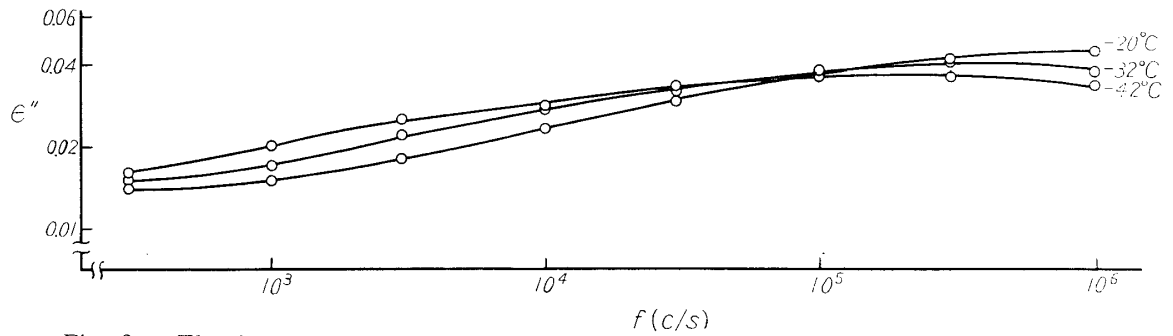


Fig. 6c. The frequency dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at -20°C , -32°C and -42°C .

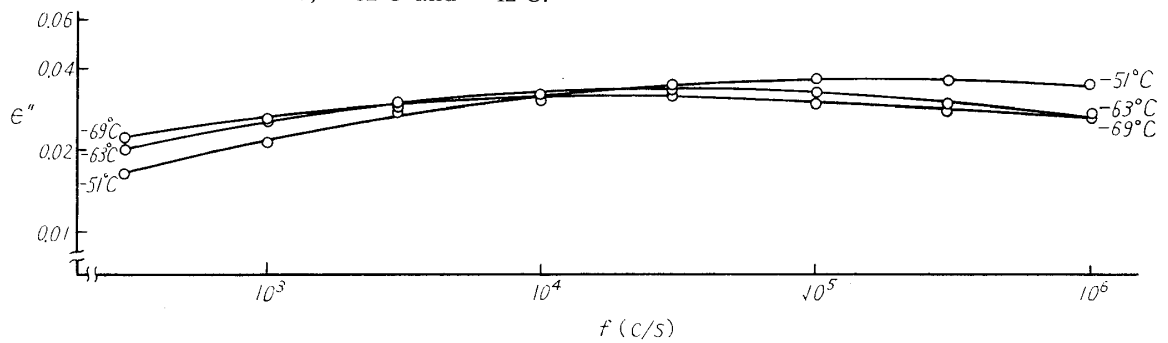


Fig. 6d. The frequency dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at -51°C , -63°C and -69°C .

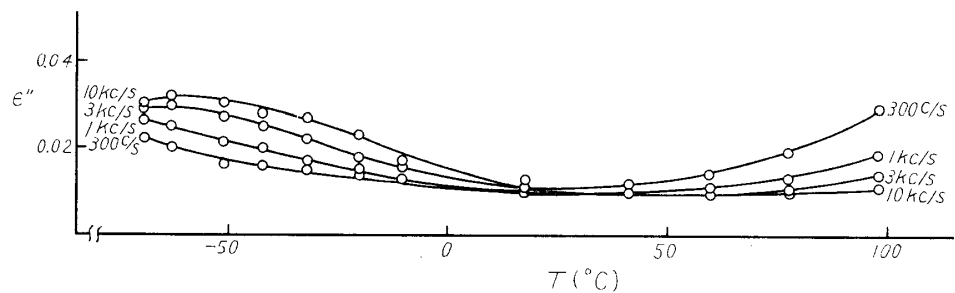


Fig. 7a. The temperature dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at 300 c/s, 1 kc/s, 3 kc/s and 10 kc/s.

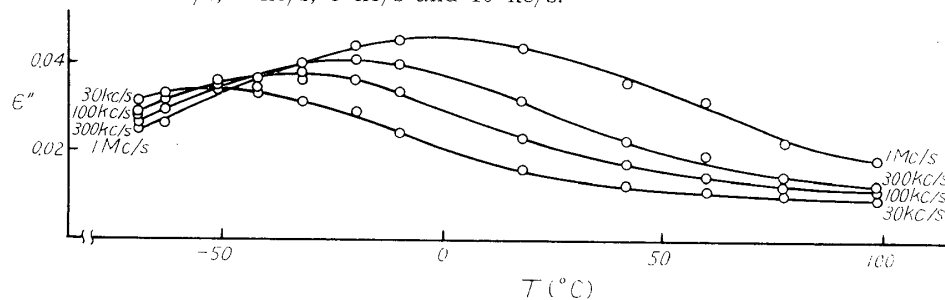


Fig. 7b. The temperature dependence of dielectric loss of HINOKI in absolutely dried condition at 30 kc/s, 100 kc/s, 300 kc/s and 1 Mc/s.

転に関係しているものと考えられ、高周波領域におけるそれは非晶域における OH 基の回転によるものと考えられる。温度が低下すると低周波領域における分散はさらに低周波数側に移動し、一方高周波数側の分散が明確になり、温度が -20°C 以下になると極大が現われる。Fig. 7

は Fig. 6 を各周波数について温度に対して目盛つたものである。低周波数では低温と高温にそれぞれ分散がみられるが、上述の周波数分散の場合と同様高温側の分散が結晶域の OH 基の回転によるもので、低温側のそれが非晶域の OH 基によるものと考えられる。周波数が高くなると低温側の分散に極大が現われる。Fig. 8 に Fig. 6 および Fig. 7 の周波数および温度分散の極大値から求めた緩和時間の対数と絶対温度の逆数の関係を示している。また Fig. 5 から明らかなように ϵ' の変化は ϵ'' ほど周波数および温度によつて変化せず、周波数が高くなるほど、また温度が下降するほど値は減少する。

IV 考 察

多緩和系に対し周波数 ω における ϵ'' は緩和時間 τ の分布関数 $y(\tau)$ を導入して次式のように表わされる³⁾。

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot d\tau$$

$$\int_0^\infty y(\tau) d\tau = 1$$
(1)

ここに ϵ_0 および ϵ_∞ はそれぞれ $\omega=0$ および $\omega=\infty$ に相当する誘電率である。

緩和時間の分布に関しては種々の理論が提出されている。WAGNER は $y(\tau)$ を確率関数にとり誘電余効現象を説明し ϵ'' に対し次式を得ている⁴⁾。

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_\infty k b}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-b^2 Z_0^2} \int_0^\infty e^{-b^2 u^2} \frac{\cosh 2b^2 Z_0 u}{\cosh u} \cdot du$$

$$Z_0 = \ln \omega \tau_0, \quad Z = \ln \tau / \tau_0, \quad u = \ln \omega \tau$$
(2)

ここに τ_0 は ϵ'' が極大をとる τ の値であり、 k および b は定数である。 b は緩和時間の分布の程度を表わす。YAGER は上式の積分を数値積分によつて求め多くの誘電体に対して (2) 式の適合性を示しており⁵⁾、TRAPP 等は絶乾状態の Fichte について 20° および 100°C で b の値がそれぞれ 0.15 および 0.19 となることを示している⁶⁾。FUOSS と KIRKWOOD は多くの誘電体の ϵ'' に対する実験値が $\epsilon'' \approx A \operatorname{sech} \alpha \ln \tau_0 / \tau$ で表わせることを示し分布関数を求めている⁷⁾。COLE 等は複素誘電率を複素平面に目盛つたときその軌跡が円弧をえがくことを実験的に求め分布関数を求めている⁸⁾。DAVIDSON 等は COLE 等が示した円弧の歪んだ曲線に対する分布関数を求めている⁹⁾。FRÖHLICH は理論的に緩和時間の分布に対し箱型分布を導き出してい

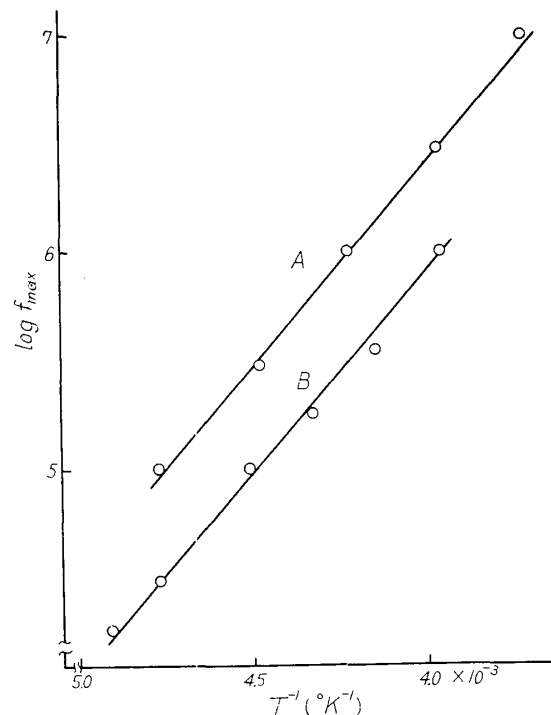


Fig. 8. The relation between $\log f_{max}$ and the inverse of the absolute temperature. A and B was calculated from Fig. 6 and Fig. 7 respectively.

る³⁾。また HIGASI 等は FRÖHLICH が求めた分布関数をさらに一般化することによつて COLE および DAVIDSON 等の式も表現できることを示し、緩和時間の分布に対する物理的意味を明らかにしている¹⁰⁾。

(1) 式の周波数軸を対数で表わした場合の緩和時間の分布関数を $\Psi(\tau)$ とすれば (1) 式は次式で表わされる。

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \cdot d \ln \tau \quad (3)$$

$$\Psi(\tau) = \tau y(\tau), \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \cdot d \ln \tau = 1$$

(3) 式に対し 0 次の近似を行なえば $\Psi(\tau)$ は次式のようなになる¹¹⁾。

$$\Psi(\tau) \simeq \frac{2}{\pi} \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \right) \quad (4)$$

また 1 次の近似を行なえば $\Psi(\tau)$ は次式のようなになる¹¹⁾。

$$\Psi(\tau) \simeq \frac{2}{\pi} \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} - \left| d^2 \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} / d \ln \omega^2 \right| \right) \quad (5)$$

FERRY 等による 1 次近似を行なえば $\Psi(\tau)$ は次式のようなになる¹¹⁾。

$$\Psi(\tau) \simeq \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} \left(1 - \left| d \ln \frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} / d \ln \omega \right| \right) \quad (6)$$

(6) 式は (4) 式と (5) 式の中間の値を示す。

いま $\Psi(\tau)$ に WAGNER が示したように GAUSS 分布を考えると次式のようなになる。

$$\Psi(\tau) = K \cdot \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{n^2 Z^2}{2}} \quad (7)$$

ここに K と n は定数である。また (4) 式と (7) 式から次式が得られる。

$$\epsilon'' = \frac{kn}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{n^2 Z^2}{2}}, \quad k = \frac{\pi K}{2} (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \quad (8)$$

ここに n と k は定数であり、 n は緩和時間の分布の程度を示す。また (6) 式から次式が求められる。

$$\Psi(\tau) / \Psi(\tau_0) = \frac{\epsilon''}{\epsilon''_{max}} (1 - |d \ln \epsilon'' / d \ln \omega|) \quad (9)$$

Fig. 9 に (8) 式と実測値の比較を示している。図から明らかなように温度が上昇するにつれて n の値は大きくなり、緩和時間の分布の広がり小さくなることからわかる。また温度が -32°C の場合緩和時間の長い方で実測値がずれているが、これは低周波領域における結晶域の影響が現われているものと思われる。堤等は温度 $60^\circ \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲で含水率 1% のブナの誘電特性について COLE-COLE の円弧則を適用し、緩和時間の分布の目安を与える量が温度の下降とともに大きくなり分布が広がることを示しており、また $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ の値として 1.0~1.5 を示している¹²⁾。

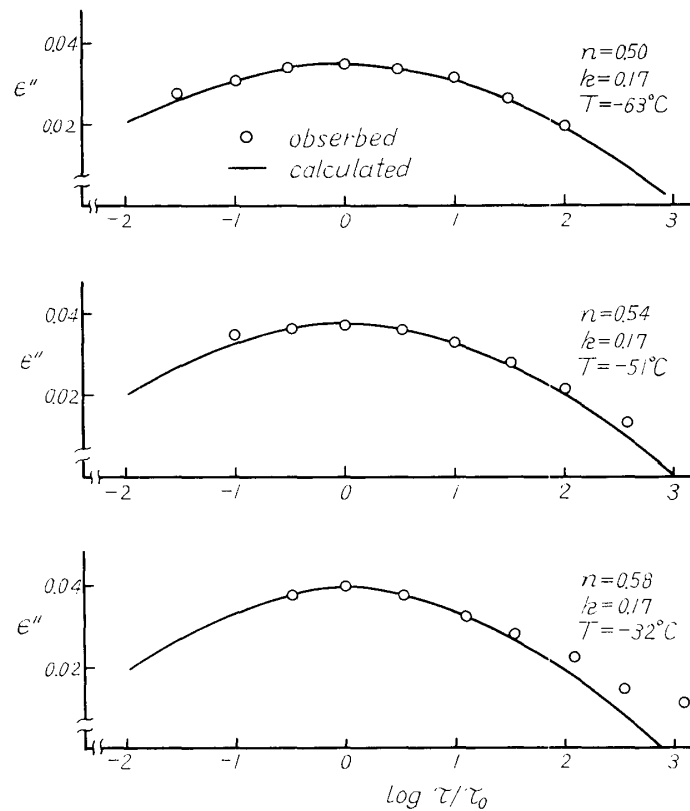


Fig. 9. The distribution of relaxation time for the rotation of OH groups at -32°C , -51°C and -63°C .

木材の静的粘弾性の測定で FERRY 等¹³⁾ が示した温度—時間の重ね合わせが厳密には成立しないことが報告されているが¹⁴⁾，誘電特性の場合も電場の作用によつて起る OH 基の回転がセルロース，ヘミセルロースおよびリグニン分子鎖の局所的な分子運動に伴うものであるから成立しないはずである。実際上述の n の値が温度依存性を示すから誘電特性の測定においても問題にしている分散に関しては温度—時間換算則は成立しない。

Fig. 10 に (9) 式を用いて -32°C と -63°C について求めた緩和時間の分布関数 $\Psi(\tau)/\Psi(\tau_0)$ を示している。図から明らかなように OH 基の回転による緩和時間は非常になだらかに

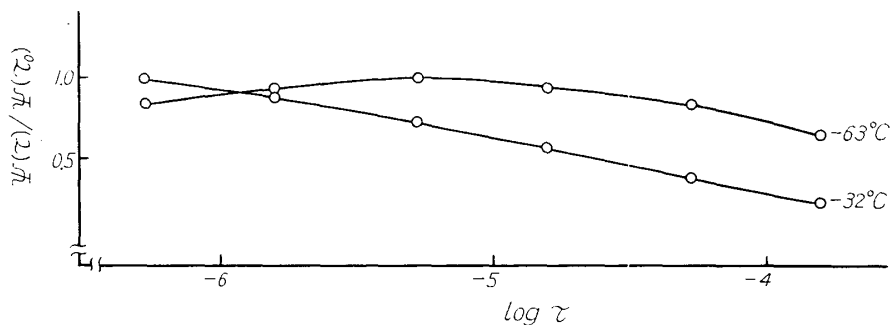


Fig. 10. The distribution of relaxation time for the rotation of OH groups at -32°C and -63°C .

かつ広く分布しており、隣接する双極子間の相互作用や分子間あるいは分子外での水素結合等の有無によつてあらゆる緩和時間をもつものが存在していることがわかる。

KAUZMANN は EYRING の絶対反応速度論の結果を誘電緩和過程に適用している¹⁵⁾。反応速度定数の逆数を緩和時間に等しいとおけば次式が成立する。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta F/RT} = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (10)$$

ここに h , k , R , T , ΔF , ΔS , ΔH はそれぞれプランクの定数, ボルツマン定数, 気体定数, 絶対温度, 活性化自由エネルギー, 活性化エントロピーおよび活性化熱である。

(10) 式を書きかえると次式のようになる。

$$\begin{aligned} \ln \tau &= -\ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta F}{RT} = -\ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \\ \frac{d \ln \tau}{d \frac{1}{T}} &= \frac{\Delta H + RT}{R} \end{aligned} \quad (11)$$

また見かけの活性化エネルギー ΔE は $\ln f_{max} - \frac{1}{T}$ 曲線から次式を用いて求められる。

$$\frac{\Delta E}{R} = -\frac{d \ln f_{max}}{d \frac{1}{T}} \quad (12)$$

したがつて (11) 式と (12) 式から次式が得られる。

$$\Delta H = \Delta E - RT \quad (13)$$

ここに f_{max} は ϵ'' が極大を示す周波数である。

TRAPP 等は Fichte の絶乾状態における $\tan \delta$ の周波数依存性の測定で、極大値を示す周波数から求めた緩和時間の対数を絶対温度の逆数に対して目盛つたとき直線を示すことを報告している⁶⁾。この直線の勾配から ΔE , ΔH , ΔF , ΔS を計算してみると温度が 20°~100°C の間でそれぞれ 13 kcal/mol, 12 kcal/mol, 6.69~5.27 kcal/mol, 20 cal/mol·deg である。また Fig. 8 から求めた ΔE の平均値は 9.8 kcal/mol であり, -30°~-60°C の間で ΔH , ΔF , ΔS の値はそれぞれ 9.3 kcal/mol, 7.1~7.2 kcal/mol, 9~10 cal/mol·deg である。

乾燥状態のセロファンについて求められている高周波領域の分散における ΔH , ΔS , ΔF はそれぞれ 11 kcal/mol, 6.6 cal/mol·deg および 9.1 kcal/mol であり¹⁶⁾, コットン, ビスコースレーヨンおよびベンベルグについて求められている ΔE は 4~13 kcal/mol である¹⁷⁾。また REDDISH はテリレンの末端にある OH 基の回転に対して ΔH および ΔS として 12.4 kcal/mol および 12 cal/mol·deg の値を¹⁸⁾, HUFF 等は ΔE として 13 kcal/mol の値を示している¹⁹⁾。これらの値と上述の木材の値はほぼ一致している。

V 要 約

本報文では木材の双極子の挙動を明らかにするために, 9.4×10^3 Mc/s と 1 Mc/s から 300 c/s にいたる周波数領域におけるベイヒ, ヒノキおよびスギの誘電特性におよぼす温度の影響を調べた。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 9.4×10^3 Mc/s における測定では温度が下降すれば ϵ' , ϵ'' および $\tan \delta$ の値は減少し, -50°C 以下になれば OH 双極子による寄与は非常に小さくなると思われる。

(2) OH 双極子の回転にもとづく分散の極大は -20°C 以下では高周波領域に現われ, 緩和時間の分布は温度の低下とともに広くなり, 温度—時間換算則は成立しない。

(3) ϵ'' に極大値を与える緩和時間の対数と絶対温度の逆数が直線関係にあり, その勾配より OH 基の回転のための見かけの活性化エネルギーを求めると約 10 kcal/mol である。

Summary

In this paper the effects of temperature on the dielectric properties of LAWSON CYPRESS (*Cupressus lawsoniana* MURR.), HINOKI (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) and SUGI (*Cryptomeria japonica* D. DON) in absolutely dried condition were investigated at 9.4×10^3 Mc/s and in the frequency range from 1 Mc/s to 300 c/s.

The following results were obtained.

(1) The values of ϵ' , ϵ'' and $\tan \delta$ of wood and cellophane decreased with decreasing temperature at 9.4×10^3 Mc/s and the contribution of OH groups to the dielectric properties was small below -50°C .

(2) The maximum value of ϵ'' appeared in high frequency region below -20°C . The distribution of relaxation time for the rotation of OH groups became broad with decreasing temperature. So the method of time-temperature superposition was invalid for wood.

(3) The apparent activation energy for the rotation of OH groups was about 10 Kcal/mol.

文 献

- 1) 則元 京, 山田 正, 木材研究, No. 41, 36 (1967).
- 2) 則元 京, 山田 正, 木材誌, 投稿中.
- 3) FRÖHLICH, H., 誘電体論, 98, 吉岡書店, (1960).
- 4) WAGNER, K. W., Ann. der Physik., **40**, 817 (1913).
- 5) YAGER, W. A., Physics, **7**, 434 (1936).
- 6) TRAPP, W. und L. PUNGS, Holzforsch., **10**, 144 (1956).
- 7) FUOSS, R. M. and J. G. KIRKWOOD, J. Am. Chem. Soc., **63**, 385 (1941).
- 8) COLE, K. S. and R. H. COLE, J. Chem. Phys., **9**, 341 (1941).
- 9) DAVIDSON, D. W. and R. H. COLE, J. Chem. Phys., **12**, 1484 (1951).
- 10) MATSUMOTO, A. and K. HIGASHI, J. Chem. Phys., **36**, 1776 (1962).
- 11) STUART, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 4, 45, Springer-Verlag, (1956).
- 12) 堤 寿一, 九大農演習林報, No. 41, 109 (1967).
- 13) WILLIAMS, M. L. and J. D. FERRY, J. Colloid Sci., **9**, 479 (1954).
- 14) 山田 正, 佐道 健, 白石信夫, 材料試験, **11**, 50 (1962).
- 15) KAUFMANN, W., Rev. Mod. Phys., **14**, 12 (1942).
- 16) 岡本重晴, 高分子, **10**, 516 (1961).
- 17) ISHIDA, Y., M. YOSHINO and M. TAKAYANAGI, J. Appl. Poly. Sci., **1**, 227 (1959).
- 18) REDDISH, W., Trans. Farad. Soc., **46**, 459 (1950).
- 19) HUFF, K. und F. H. MÜLLER, Kolloid-Zeitschrift, **153**, 5 (1957).